Ueber das Verhalten
der
Allylmalonsäure, Allylessigsäure
und
Aethylidenpropionsäure
beim Kochen mit Natronlauge.
Beiträge
zur Kenntniss der Propylidenessigsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

JOHN G. SPENZER

aus Cleveland, O., U. S. A.

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. Gœller, Magdalenengasse 20.
1893.

Nachstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Prof. Fittig im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich an dieser Stelle für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für den mir geleisteten Beistand meinen aufrichtigen Dank aus.

Dedicated to my father and mother.

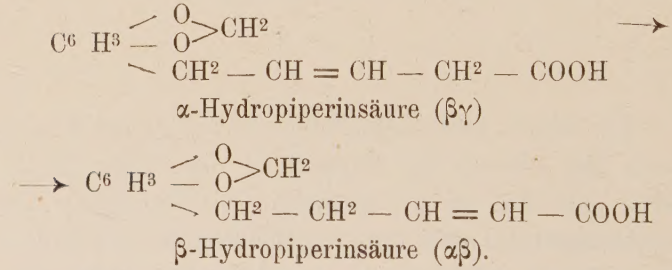
Einleitung.

Im Jahre 1883 entdeckten Fittig und Buri (Ann. 216, 171) bei der Darstellung von Hydropiperinsäure, dass sich bei der Reduction der Piperinsäure mit Natriumamalgam zwei ganz verschiedene isomere Hydropiperinsäuren bildeten, je nachdem die Reductionsflüssigkeit stets möglichst neutral gehalten wurde, oder ohne Säurezusatz stark alkalische Reaction annahm. Im ersteren Falle erhielten sie die früher bekannte, jetzt als α-Hydropiperinsäure bezeichnete Säure, während im zweiten Falle neben der α-Säure sich grössere oder kleinere Mengen der neuen isomeren β-Hydropiperinsäure vorfanden, die sich also aus der α-Hydropiperinsäure durch Einwirkung der vorhandenen Natronlauge zu bilden schien.

In der Tat ergab auch der Versuch, dass beim Erwärmen der α-Hydropiperinsäure mit Natronlauge auf dem Wasserbade sich leicht β-Hydropiperinsäure gewinnen lässt.

Auf Fittigs Veranlassung untersuchten Weinstein (Ann. 227, 31) und Regel (Berichte XX, 414) die beiden isomeren Hydropiperinsäuren weiter, und auf Grund ihres Verhaltens bei der Anlagerung von Brom und

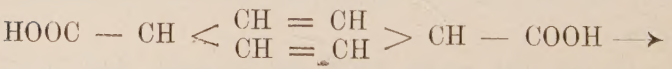
Bromwasserstoff sowie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat kamen sie zu dem interessanten Schlusse, dass die α-Hydropiperinsäure eine βγ-ungesättigte Säure, und die β-Hydropiperinsäure eine αβ-ungesättigte Säure sein muss: bei der Umwandlung der α-Hydropiperinsäure in β-Hydropiperinsäure unter dem Einfluss heisser Natronlauge findet also eine Wanderung der Doppelbindung nach der Carboxylgruppe hin statt:



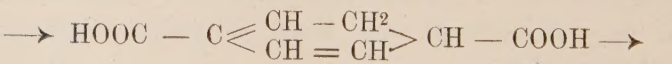
α-Hydropiperinsäure (βγ)

β-Hydropiperinsäure (αβ).

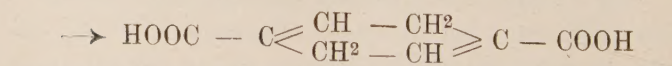
Andere derartige Verschiebungen der Doppelbindungen unter dem Einfluss von Alkalien, ja selbst von kochendem Wasser wurden bald aufgefunden. Baeyer (Ann. (251, 257) beobachtete, dass die $\triangle^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure beim Kochen mit Wasser in die $\triangle^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure, und die letztere beim Kochen mit Natronlauge in die $\triangle^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure übergeht nach den Gleichungen:



$\triangle^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure.



$\triangle^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure.



$\triangle^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure.

Ferner liefert die $\triangle^2$ Tetrahydroterephtalsäure beim Kochen mit Natronlauge die $\triangle^1$ Tetrahydroterephtalsäure:

$$HOOC - CH < \begin{matrix} CH = CH \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH - COOH \rightarrow$$

$$\triangle^2$$

$$\rightarrow HOOC - C \leqslant \begin{matrix} CH - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH - COOH$$

$$\triangle^1.$$

Endlich geht die Hydromuconsäure nach Baeyer und Rupe (Ann. 256, 1) bei derselben Behandlung in eine isomere $\alpha\beta$-Säure über:

$$HOOC - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH \rightarrow$$

$\beta\gamma$-Hydromuconsäure.

$$\rightarrow HOOC - CH_2 - CH_2 - CH = CH - COOH$$

$\alpha\beta$-Hydromuconsäure.

Schon vorher war Fittig (Ann. 255, 13) zu dem Schlusse gelangt, dass auch bei der Kalischmelze der Hydrosorbinsäure eine Verschiebung der Doppelbindung von der $\beta\gamma$-Stelle zur $\alpha\beta$-Stelle stattfinden muss (denn die dann eintretende Spaltung erfolgt an der $\alpha\beta$-Stelle unter Bildung von Buttersäure und Essigsäure, während doch die Hydrosorbinsäure unzweifelhaft eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure ist, sich also in 2 Moleküle Propionsäure spalten müsste). Alle diese Beobachtungen aber drängten zu der Annahme, dass die Verschiebung der doppelten Bindung in den ungesättigten Säuren nach der Carboxylgruppe hin beim Kochen mit Natronlauge eine ganz allgemeine Reaction sei.

Fittig unternahm es daher mit seinen Schülern an einer Reihe von $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, und sie hat sich hier ausnahmslos bewährt.

Von aromatischen Säuren sind ausser der Hydropiperinsäure noch untersucht:

1. Phenyl βγ-pentensäure: sie liefert nach Hoffmann (Diss. Strassburg 1892) beim Kochen mit Natronlauge die isomere Phenyl αβ-pentensäure.

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\beta\gamma}{CH = CH} - CH_2 - COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - \underset{\alpha\beta.}{CH = CH} - COOH$$

2. Phenylisocrotonsäure: sie geht nach Luib (Diss. Strassburg 1891) bei der gleichen Behandlung über in Benzylacrylsäure.

$$C_6H_5 - \underset{\beta\gamma}{CH = CH} - CH_2 - COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - \underset{\alpha\beta.}{CH = CH} - COOH$$

Auch in der Fettreihe verläuft die Umlagerung überall ganz regelmässig.

Baker (Diss. Strassburg 1892) erhielt aus der Hydrosorbinsäure beim Kochen mit Natronlauge die β-Propylacrylsäure.

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\beta\gamma}{CH = CH} - CH_2 - COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\alpha\beta.}{CH = CH} - COOH$$

Feurer (Diss. Strassburg 1893) aus der βγ-Isoheptylensäure die β-Isobutylacrylsäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - \underset{\beta\gamma}{CH = CH} - CH_2 - COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - \underset{\alpha\beta.}{CH = CH} - COOH$$

Weill (Diss. Strassburg 1893) aus der βγ-Isoctylensäure die β-Isoamylacrylsäure

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH \longrightarrow$$

$$\beta\gamma$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH - COOH$$

$$\alpha\beta.$$

Die nächstliegende Aufgabe war es nunmehr, diese Untersuchungen auch auf die γδ-ungesättigten Säuren zu erstrecken.

Schon Zincke und Küster (Berichte XXIV, 909) haben die Vermutung ausgesprochen, dass auch die γδ-Säuren beim Kochen mit Natronlauge ihre Doppelbindung nach der Carboxylgruppe hin verschieben würden, so dass man von ihnen auch successive zu βγ- und αβ-Säuren gelangen könnte.

Demnach würde man beispielsweise aus der Allylessigsäure durch Kochen mit Natronlauge die Aethylidenpropionsäure und aus dieser die Propylidenessigsäure erhalten nach dem Schema:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - COOH \longrightarrow$$

$$\gamma\delta$$

$$\longrightarrow CH_3 - CH = CH - CH_2 - COOH \longrightarrow$$

$$\beta\gamma$$

$$\longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH = CH - COOH$$

$$\alpha\beta.$$

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich nun mit solchen Versuchen an zwei γδ-ungesättigten Säuren, der Allylessigsäure und der Allylmalonsäure.

Bei diesen beiden Säuren ergab sich aber das überraschende Resultat, dass sie beim Kochen mit Natronlauge keine nachweisbare Umlagerung in die entsprechenden βγ- oder αβ-ungesättigten Säuren erleiden.

Das passive Verhalten dieser beiden Vertreter der γδ-Reihe ist deshalb um so merkwürdiger, weil nach Analogieschlüssen aus der sonst beobachteten Neigung zur Verwandlung endständiger Methylenreste in Methyl gruppen, wie sie z. B. Faworsky (J. pr. Ch. 44, 212) an ungesättigten Kohlenwasserstoffen fand, gerade hier eine glatte Umlagerung erwartet werden konnte. Andrerseits hat aber auch Baeyer (Ann. 269, 150) an den hydrierten Phtalsäuren ähnliche Ausnahmen von der Faworsky'schen Regel constatiert.

Wenn die Indifferenz beim Kochen mit Natronlauge sich bei andern γδ-Säuren wieder findet und eine allgemeine Eigenschaft der γδ-Reihe darstellt, so ist hierdurch endlich ein scharfes Unterscheidungsmerkmal zwischen γδ- und βγ- ungesättigten Säuren gefunden, die sich im übrigen — bei der Anlagerung von Bromwasserstoff und der Zersetzung der Producte durch Wasser und Alkalien (Messerschmidt, Ann. 208, 93), ebenso bei der Anlagerung von Brom (Urban, Ann. 268, 60) und bei der Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat (Urban. Ann. 268, 32) (vergleich auch Fittig's Einleitungen Ann. 268, 1, 56 u. s. w.) — wesentlich gleich verhalten.

Der zweite Teil dieser Arbeit ist der Beschreibung der Resultate gewidmet, die bei der Behandluug der Allylessigsäure entsprechenden βγ-Säure, der Aethylidenpropionsäure, mit heisser Natronlauge erhalten worden sind. Es ergab sich dabei, dass auch diese βγ- ungesättigte Säure, gleichwie alle anderen bis jetzt untersuchten, beim Kochen mit Natronlauge die Doppelbindung nach der αβ-Stelle verschiebt unter Bildung der schon früher bekannten, aber nie im reinen Zustand erhaltenen Propylidenessigsäure $CH_3 — CH_2 — CH = CH — COOH$.

Schon die ersten Bearbeiter der Verschiebung der Doppelbindung durch das Kochen mit Natronlauge suchten den Mechanismus dieser Reaction zu erklären. Weinstein (Ann. 227, 31) nahm auf Grund analoger Reactionen an, es bilde sich beim Erwärmen mit Natronlauge aus der βγ-ungesättigten Säure durch Anlagerung der Elemente des Wassers eine Oxysäure und diese spalte dann wieder Wasser ab in dem Sinne, dass eine αβ-ungesättigte Säure entstehe etwa nach dem Schema.

1. $R - CH = CH - CH_2 - COOH + H_2O =$

βγ-ungesättigt.

$R - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - COOH$

β-Oxy.

2. $R - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - COOH - H_2O =$

β-Oxy.

$R - CH_2 - CH = CH - COOH$

αβ-ungesättigt.

Diese einstweilen rein hypothetische β-Oxysäure bildet also die Zwischenstufe zwischen den 2 isomeren ungesättigten Säuren: Weinstein selbst konnte sie nicht isolieren. Wohl gelang dies aber bei den späteren Untersuchungen: Luib erhielt aus der Phenylisocrotonsäure die Phenyl β-oxybuttersäure:

$C_6H_5 - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - COOH,$

Hoffmann aus der Phenyl βγ-pentensäure die Phenyl β-oxyvaleriansäure:

$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - COOH.$

Doch gerade durch Hoffmann's eingehende Versuche wurde die Annahme, dass die β-Oxysäure das Zwischenglied der Umlagerung von βγ-ungesättigten in αβ-Säuren sei, etwas zweifelhaft. Er fand nämlich, dass

die βγ-Säure nach 6stündigem Kochen mit Natronlauge schon 50 % αβ-Säure ohne nachweisbare Mengen von β-Oxysäure lieferte; dass ferner die Bildung der Oxysäure aus der βγ-Säure ein sehr lange andauerndes Kochen mit Natronlauge erfordere; und dass endlich die β-Oxysäure am leichtesten aus der αβ-Säure durch Kochen mit Natronlauge gewonnen werden kann: kurz, seine Beobachtungen machen den Eindruck, als ob die β-Oxysäure nicht das vermittelnde Zwischenglied zwischen βγ- und αβ-Säure sei, sondern erst secundär aus direct gebildeter αβ-Säure entstehe.

In der Fettreihe dagegen scheint die Reaction dennoch nach dem oben gegebenen Schema zu verlaufen, wenn auch mit gewissen Beschränkungen.

Schon Baker's Versuche deuteten daraufhin, und Feurer's Beobachtungen stellen es unzweifelhaft fest, dass jede der 3 Säuren, die er untersuchte, die βγ-Isoheptylensäure, die β-Oxydimethylvaleriansäure und die β-Isobutylacrylsäure, beim Kochen mit Natronlauge gewisse Mengen der beiden anderen Säuren liefert: die Reaction verläuft in jedem Sinne aber nie glatt, sondern immer nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand und die β-Oxysäure bildet immer das Zwischenproduct zwischen den beiden ungesättigten Isomeren.

Dieser Theorie entsprechen auch die im zweiten Teil dieser Arbeit dargelegten Versuche an der aus der Aethylidenpropionsäure erhaltenen β-Oxyvaleriansäure.

I. TEIL.

Ueber das Verhalten der Allylmalonsäure und der Allylessigsäure beim Kochen mit Natronlauge.

II. TEIL.

Ueber das Verhalten der Aethylidenpropionsäure beim Kochen mit Natronlauge. Beiträge zur Kenntniss der Propylidenessigsäure.

I. TEIL.

Darstellung der Allylmalonsäure.

Die Allylmalonsäure wurde nach Conrad und Bischoff (Ann. 204, 168) aus Malonsäureæthylester und Allyljodid gewonnen. Der Malonsäureæthylester wurde nach der von Claisen und Crismer (Ann. 218, 131) modificierten Conrad'schen (Ann. 204, 131) Methode dargestellt; das Jodallyl seinerseits wurde nach den von Kannonikoff und Saytzew (Ann. 185, 191) und von Wagner (Berichte IX, 1810) verbesserten Angaben von. Berthelot und Luca (Ann. d. Chim. et de Phys. [3] 43, 257) bereitet.

Da die Reinheit der darzustellenden Allylmalonsäure hauptsächlich von der vollkommenen Reinheit des Jodallyls abhängt, so dürfte es nicht ohne Wert sein, hier einige Vorsichtsmassregeln, die sich bei der Darstellung des Jodallyls bewährt haben, anzuführen.

1. Man bringe etwas ausgeglühten Sand in die Retorte, dadurch wird einerseits die Gefahr des Zerspringens der Retorte durch das Festbacken von Jod oder Phosphor am Boden herabgesetzt, und andererseits die Einwirkung des Phosphors gleichmässig geregelt.

2. Die Retorte soll bis zur Hälfte oder mindesten bis zu ein Drittel gefüllt sein.
3. Man achte darauf, dass der Phosphor gleich nach dem Eintragen einwirkt und dass das gebildete Jodallyl sofort überdestilliert, was man durch Ueberdecken des oberen Retortenteils mit einem Tuch (zum Schutz gegen Abkühlung) unterstützt. Wenn das Jodallyl nicht sofort übergetrieben wird, so bildet sich viel Isopropyljodid, das sich nur schwer von Jodallyl trennen lässt.

Durch wiederholte sorgfältige fractionierte Destillation wurde ein von 99—102° siedendes Präparat erhalten, das nur noch eine schwach rötliche Farbe zeigte.

Zur Darstellung des Allylmalonsäureesters wurde das Jodallyl so rasch wie möglich in den gut gekühlten Natriummalonsäureester eingetragen, und das erhaltene Product ohne weiteres Trocknen der fractionierten Destillation unterworfen, wobei es zwischen 150 und 200° von 5 zu 5° und von 200—235° von 2 zu 2° aufgefangen wurde: und nach mehrmals wiederholtem Durchfractionieren wurden die 4 Portionen von 218—226° als rein betrachtet und weiter verarbeitet.

Die Verseifung, welche Conrad u. Bischoff (Ann. 204, 168) mit Kaliumhydroxyd bewirkt hatten, wurde mit Barythydrat durchgeführt, und zwar wurden die 4 Fractionen von 218—220°, 220—222° etc. getrennt verseift.

Hierauf wurde aus den mit heissem Wasser verdünnten Lösungen das überschüssige Baryumhydroxyd durch Kohlensäure ausgefällt, und nach der Filtration die Lösung zur Ausscheidung des allylmalonsauren Baryums eingedampft.

Auch diese Salzausscheidung wurde in den getrennten Fractionen ihrerseits fractionsweise ausgeführt:

die einzelnen Salzportionen wurden mit Salzsäure zersetzt, mit Aether ausgeschüttelt, und die so erhaltenen Säureportionen erst dann vereinigt, wenn sie den gleichen Schmelzpunkt hatten. Dank dieser sorgfältig durchgeführten Fractionierung gelang es leicht, eine weisse fast ganz reine Säure zu erhalten, aus der mit Hilfe des sauren Baryumsalzes (Marburg, Diss. Strassburg, 1887) absolut reine, bei 105° scharf schmelzende Allylmalonsäure gewonnen werden konnte.

Die Ausbeute an reiner Säure betrug 33 % der theoretischen.

Kochen der Allylmalonsäure mit Natronlauge.

Es wurden 2 Versuche ausgeführt.

Im ersten Versuch wurden 10 gr. reiner Allylmalonsäure mit der 10fachen der zur Neutralisation nötigen Menge Natriumhydroxyds in 10 % iger wässriger Lösung $12^1/_2$ Stunden in einem kupfernen Kolben am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde die kalte alkalische Flüssigkeit in einem Schüttelcylinder mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, die freiwerdende organische Säure mit Aether aufgenommen und dann die Lösung noch sehr oft mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Oel, das im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte, die aus Benzol umkrystallisiert bei 103° schmolz: nachdem sie mit Hilfe des sauren Baryumsalzes gereinigt war, stieg ihr Schmelzpunkt auf 105°. Die Substanz war demnach reine, unveränderte Allylmalonsäure; ihre Menge betrug 9,591 gr. 95,9 % von der angewandten Säure.

Beim zweiten Versuch wurden 7,3305 Allylmalon-

säure mit der 10 fachen Menge des zur Neutralisation erforderlichen Natriumhydroxyds in 20 % iger wässriger Lösung 20 Stunden lang in derselben Weise gekocht, und nach dem Ausschütteln mit Aether, Umkrystallisieren aus Benzol und Reinigen durch das saure Baryumsalz resultierten daraus 7,1345 gr reiner Allylmalonsäure vom glatten Schmelzpunkt 105 °; es ergab sich also eine Ausbeute von 97,3 % der angewandten Menge.

Der Verlust von 4,1 % im ersten und 2,7 % im zweiten Versuch erklärt sich dadurch, dass es unmöglich ist, selbst bei lange fortgesetztem Ausschütteln mit Aether die letzten Portionen von Allylmalonsäure aus der Lösung wieder zu gewinnen.

Die Identität der erhaltenen Säure mit der Allylmalonsäure wurde nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch die übrigen physikalischen Eigenschaften, sowie durch das Verhalten bei der Destillation nachgewiesen.

Darstellung der Allylessigsäure.

Zeidler (Ann. 187, 4) welcher zuerst die Allylessigsäure darstellte aus Allylacetessigaether mit trockenen Natriumæthylat, gab ihren Siedepunkt zu 182 ° an; Conrad, der die Säure durch Destillation aus Allylmalonsäure erhielt (Ann. 204, 170), fand den Siedepunkt bei 184 °; nach Messerschmidt (Ann. 208, 93), der nach einem modificierten Zeidler'schen Verfahren arbeitete, siedet sie bei 187 °—189 °; Marburg (Diss. Strassburg 1887) endlich wies die Identität der nach der Conrad'schen, sowie nach der Zeidler-Messerschmidt'schen Methode gewonnenen Säure in physikalischer und chemischer Hinsicht nach und stellte ihren Siedepunkt zu 186—187 ° fest.

Die hier verwendete Allylessigsäure wurde nach dem Verfahren von Conrad dargestellt und siedete glatt bei 186—187 °. Die Ausbeute betrug etwa 62 % der theoretischen.

Kochen der Allylessigsäure mit Natronlauge.

10 gr der reinen, bei 186—187 ° siedenden Allylessigsäure wurden mit der zehnfachen Menge des zur Neutralisation erforderlichen Natriumhydroxyds in 10 %iger wässriger Lösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kupferkolben 20 Stunden lang gekocht. Hierauf wurde die erkaltete Lösung mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, und die nach dem Abdestillieren des Aethers erhaltene Säure der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Nach den in der Einleitung angeführten Vermutungen musste man nämlich das Vorhandensein von βγ- und von αβ-Säuren, sowie von Oxysäure in Betracht ziehen, und die Wasserdampfdestillation gab das beste Mittel, die ungesättigten Säuren von der nicht flüchtigen Oxysäure zu trennen. Es wurde so lange destilliert, bis die übergehenden Dämpfe neutral reagierten und dann der Rückstand mit Aether behandelt: dadurch konnte aus der Lösung nichts ausgezogen werden; es war also keine Oxysäure gebildet worden.

Die wässrigen Destillate wurden mit Baryumcarbonat in der Kälte neutralisiert, aufgekocht, filtriert und zur Trockne eingedampft: so wurden 15,85 gr bei 100 ° getrockneten Baryumsalzes erhalten.

Dieses Salz wurde nun in feingepulvertem Zustand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht: dadurch gingen 1,5 gr in Lösung die nach dem Abdestillieren des Alkohols als amorphe gelbgefärbte leimartige durch-

sichtige Masse zurückblieben und beim Wiederlösen in Alkohol und Verdunsten desselben im Exsiccator sich wieder amorph abschieden.

Dieser Versuch ergab also:

90,5 % in Alkohol unlösliches Baryumsalz.

Um zur weiteren Verarbeitung grössere Mengen dieser Producte zu gewinnen, wurde gleich ein zweiter Versuch angestellt mit 10 gr Allylessigsäure, die unter denselben Bedingungen wie beim ersten Versuch 16,52 gr trockenes Baryumsalz lieferten, wovon sich 1,00 gr in kochendem Alkohol auflöste, somit also 94 % unlösliches Baryumsalz zurückblieben.

Nun wurden die zwei Portionen des in Alkohol unlöslichen Baryumsalzes vereinigt, und einer sorgfältigen fractionierten Krystallisation unterworfen. Zu dem Zweck wurde das Salz in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, filtriert, zur Krystallhaut eingedampft und dann zur Krystallisation aufgestellt.

Die fractionierte Krystallisation sollte die Trennung der eventuell vorhandenen Baryumsalze der βγ- und αβ-Säure vom allylessigsauren Baryum ermöglichen. Die erst erhaltenen Krystallisationen bestanden in flachen, spiessigen Prismen, später schieden sich flache gekrümmte Nadeln und Blättchen aus; ein leicht lösliches Salz konnte nicht nachgewiesen werden.

Das differente Aussehen der verschiedenen Krystallfractionen deutet nicht unbedingt auf die Gegenwart verschiedener Salze hin; denn einesteils scheidet sich auch das reine allylessigsaure Baryum in ganz wechselnden Formen aus, je nachdem es rasch oder langsam krystallisiert, und andernteils konnten die letzten Fractionen durch Auflösen in Wasser, Zusatz von Alcohol bis zur beginnenden Fällung, Erwärmen und dann lang-

sames Erkaltenlassen in kleinen nadelförmigen Krystallen von durchaus einheitlichem Aussehen erhalten werden.

Zur Untersuchung der Säure wurden sämmtliche Krystallisationen sammt ihren Mutterlaugen vereinigt, der Alcohol abdestilliert, und die Säure nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt: der Aetherrückstand wurde mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und in einem kleinen Kölbchen destilliert; die Hauptmenge ging von 186–187° über, und eine höher siedende Fraction war nicht zu beobachten.

Da das Baryumsalz bei der fractionierten Krystallisation ziemlich bedeutend an Gewicht verloren hatte (weil es sich beim Eindampfen immer etwas zersetzt) so wurde noch ein dritter Versuch des Kochens der Allylessigsäure mit Natronlauge unternommen, um jeden Zweifel über ihre Umlagerung in βγ- oder αβ-Säure auszuschliessen.

13,65 gr. bei 186—187° siedender Allylessigsäure, die von den beiden vorhergehenden Versuchen zurückgewonnen war, wurden in der mehrfach beschriebenen Weise mit 20 %iger Natronlauge 22 Stunden lang gekocht: auch hier war der ätherische Auszug mit Wasserdämpfen vollkommen flüchtig und hinterliess keine Spur von Oxysäure.

Das wässrige saure Destillat wurde mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft, und das so erhaltene Natriumsalz mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand wurde getrocknet und lieferte dann bei der Destillation 11,96 gr. Säure vom Siedepunkt 186—187°; höher siedende Anteile waren nicht vorhanden.

Zur näheren Charakterisierung wurden noch 2,96 gr der bei 186—187° siedenden Säure der im hiesigen

Institut ausgearbeiteten und allgemein angewandten Lactonreaction unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit dem fünffachen ihres Gewichts verdünnter Schwefelsäure (1 vol. conc. Schwefelsäure und 1 vol. Wasser) versetzt und 15 Minuten in einem kleinen Kölbchen am Rückflusskühler unter beständigem Schütteln bis zum eben beginnenden Sieden erhitzt. Die anfänglich oben schwimmende Säure löste sich bald auf unter schwacher Gelbfärbung der Flüssigkeit; alsdann wurde der Kolbeninhalt mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und 15 Minuten lang im Sieden erhalten; darauf wurde abgekühlt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherextract wurde nur in wenig Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und sofort wieder ausgeäthert: so resultierte eine gelbgefärbte neutrale Flüssigkeit, welche nach dem Trocknen bei 206° constant siedete, und sich dadurch als reines Valerolacton, das aus der unveränderten Allylessigsäure entstanden war, auswies.

Die vom Lacton befreite alkalische Lösung wurde nach dem Vertreiben des Aethers mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert: aus dem Destillat konnten durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat, Filtrieren und Eindampfen 0,1352 eines grauen Rückstandes, entsprechend 4,57 % der angewandten Säure, gewonnen werden.

Aus diesen drei Versuchen kann wohl mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass aus der Allylessigsäure beim Kochen mit Natronlauge weder Propylidenessigsäure noch Aethylidenpropionsäure, noch eine Oxysäure in nachweisbarer Menge gebildet wird.

Wenn überhaupt eine Umlagerung eintritt, so ist sie ganz unwesentlich. Die kleinen Mengen von in Alkohol löslichem Baryumsalz reichten nicht aus um die Frage zu entscheiden, ob es das Salz der αβ-Säure war.

II. TEIL.

Die Aethylidenpropionsäure $CH_3 — CH = CH — CH_2 — COOH$ wurde nach Fränkel (Ann. 255, 24) durch Destillation der Methylparaconsäure dargestellt.

Darstellung der Methylparaconsäure.

Die Methylparaconsäure ist zuerst von Gantter (Diss. Würzburg 1878) aus Acetobernsteinsäureester durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten und unter dem Namen Aethylidenhydratsuccinsäure beschrieben worden.

Aber erst Fränkel (Ann. 255, 18) erhielt sie rein durch Condensation von Acetaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und untersuchte sie näher.

Seither ist sie im hiesigen Institut mehrfach als Präparat nach dem Gantter'schen Verfahren dargestellt worden: auch für die vorliegenden Versuche kam die Gantter'sche Methode zur Anwendung und da diese Darstellungsart einige Schwierigkeiten aufweist, so dürfte eine nähere Beschreibung derselben hier am Platze sein.

Der Acetobernsteinsäureester wurde nach Conrad (Ann. 188, 218) dargestellt, wobei durch Fractionieren unter vermindertem Druck die Ausbeute über 60 % der theoretischen gesteigert werden konnte.

Bei der Synthese des Acetobernsteinsäureesters ist es von Vorteil, den Acetessigester sowie den Monochloressigester möglichst rasch durch einen Tropftrichter zu dem in einem mit Rückflusskühler versehenen

Kolben befindlichen Natriumæthylat zu geben. Man vermeidet dadurch das lästige Stossen, das sonst nur durch Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Chlornatrium verhindert werden kann. Nach Zusatz der beiden Ester erhält man 2 Stunden lang die Flüssigkeit auf dem Wasserbad im Sieden; dann lässt man erkalten, versetzt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, wodurch man einen rotbraungefärbten Rohester bekommt, den man nach wiederholtem Auswaschen mit kleinen Mengen Wasser der Destillation unterwirft. Ein Trocknen mit Chlorcalcium ist nicht ratsam, da das Salz sich auflöst und bei der Destillation eine Zersetzung des Esters bewirkt, wie es auch Gottstein (Ann. 216, 31—36) und Young (Ann. 216, 43) an ähnlichen Estern beobachtet haben.

Zur Befreiung von Aether, Alkohol, Wasser und unveränderten Acetessigester oder Monochloressigester wurde der rohe Ester auf 200° erhitzt. Was bei dieser Temperatur nicht überging, wurde dann in luftverdünnten Raum unter 50 mm Druck fractioniert und so nach 3 maligem Durchdestillieren eine von 180—183° siedende Hauptfraction erhalten, die als reiner Acetobernsteinsäureester anzusehen ist; er bildet eine farblos, angenehm riechende, fast glycerindicke Flüssigkeit.

Es gelang niemals, durch Fractionieren unter gewöhnlichem Druck ein so farbloses und glattsiedendes Product zu gewinnen.

Methylparaconsäure: Je 25 gr. reinen Acetobernsteinsäureesters wurden mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, und dann 4%iges Natriumamalgam eingetragen unter häufigem Schütteln des Gefässes. Anfangs zerfloss das Natriumamalgam in kurzer Zeit ohne wesentliche Gasentwicklung; wenn die Reaction infolge der steigenden

Concentration der Lösung nachliess, so wurde wieder bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnt, was die Einwirkung gleich wieder in Gang brachte. Von Zeit zu Zeit wurde das Quecksilber mit einer Pipette ausgehoben und mit Wasser gewaschen; das Wasser kam dann wieder zur Reductionsflüssigkeit. Diese ihrerseits wurde zeitweise mit verdünnter Schwefelsäure partiell neutralisiert, um das allzustarke Vorwalten fixen Alkalis zu vermeiden; so wurde fortgefahren, bis das dreifache der berechneten Menge von Natriumamalgam zugegeben war.

Es ist bei dieser Reduction zu beobachten, dass sich die Lösung nicht zu sehr erwärmt (weshalb man am Anfang etwas abkühlt) sowie dass sie nicht zu stark alkalisch wird, denn sonst könnte leicht eine Spaltung des Acetobernsteinsäureesters eintreten, die nach Wislicenus (Ann. 190, 275) nach zwei Richtungen verlaufen kann.

Nach beendeter Einwirkung des Natriumamalgam wurde die Lösung, nach dem sie vom Quecksilber getrennt, und das letztere nachgewaschen worden war, mit Schwefelsäure genau neutralisiert, filtriert und auf ein kleines Volum eingeengt, wobei dann nach dem Erkalten das Natriumsulfat in grossen Krystallen anschoss. Die Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgegossen und mit dem Waschwasser von den letzteren zusammen mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen: der Aetherrückstand stellte ein gelbes Oel dar, das im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bald erstarrte, und dann nach dem Entfernen der letzten öligen Anteile durch Absaugen und durch Abpressen mit Filtrierpapier einen weissen Kuchen lieferte, der in zerkleinertem Zustand nach mehrtägigem Stehen im Vacuum ein weisses ganz trockenes Pulver gab; dies war die gewünschte Methylparaconsäure.

Sie wurde aus Benzol, worin sie sich ohne Rückstand auflöste umkrystallisiert und zwar in der Weise, dass die Säure mit Benzol zusammen in einem Kolben mit aufsteigendem Rohr auf dem Wasserbad erwärmt wurde, wobei durch lebhaftes Schütteln dafür gesorgt werden muss, dass die unterliegende geschmolzene Säure sich mit dem leichteren Benzol mischt; dann wurde durch kurzes Stehen das ungelöste Oel am Boden zum Absitzen gebracht und die überstehende klare Lösung in einen Kolben abgegossen und zugestopft: aus ihr schied sich dann allmählich die Säure in farblosen glänzenden Krystallen ab.

Zum noch ungelösten Rückstand im ersten Kolben wird von neuem Benzol zugegeben und dieselbe Behandlung wiederholt. War schon vor dem Lösen der Säure in Benzol alles anhaftende Oel durch Abpressen entfernt worden, so löste sich die Säure glatt auf und schied sich beim Erkalten sofort fest ab; wenn sie noch verunreinigt ist, so fällt sie aus dem Benzol als Oel aus; in diesem Fall musste sie wieder ganz vom Lösungsmittel befreit und sorgfältig abgepresst werden, um dann von neuem der Krystallisation aus Benzol unterworfen zu werden.

Die Ausbeute an reiner Säure betrug 20 % der theoretisch berechneten.

Darstellung der Aethylidenpropionsäure.

Die Aethylidenpropionsäure wurde nach Fränkel (Ann. 255, 24) aus der Methylparaconsäure durch Destillation erhalten.

Je 15 gr reiner Methylparaconsäure wurden in einer kleinen Destillierkugel vorsichtig erhitzt; zunächst schmolz

die Säure zu einer farblosen Flüssigkeit, nahm aber im Verlauf der Operation eine gelb-rötliche Färbung an. Bei einer Temperatur der Schmelze von 200° begann eine schwache Kohlensäureentwicklung, und als das eingetauchte Thermometer 240 - 260° zeigte, war diese Gasentwicklung eine ganz regelmässige. Nun wurde das Thermometer hochgezogen bis die Kugel dem Ansatzrohre gegenüberstand und die Destillation bei einer Temperatur des übergehenden Dampfes von 210—220° zu Ende geführt.

Zuletzt blieb im Kölbchen eine kohlige Masse zurück welche nur 0,9 % der angewandten Säure betrug.

Das Destillat, ein gelbes Oel von stark brenzlichem Geruch, enthält nach Fränkel

1. Valerolacton,
2. Aethylidenpropionsäure,
3. Methylcitraconsäure,
4. Methylitaconsäure,
5. Unveränderte Methylparaconsäure.

Sie wurden nach dem Verfahren von Fränkel (loc. cit.) getrennt.

Zur Trennung des methylcitraconsauren und æthylidenpropionsauren Baryums wurde die Lösung der beiden einfach eingedampft; es scheidet sich dann das in der Hitze schwerlösliche methylcitaconsaure Baryum ab; man filtriert, wäscht mit heissem Wasser aus, dampft wieder ein und fährt mit dieser Behandlung so lange fort, bis kein in der Hitze schwer lösliches Salz mehr ausfällt.

Die Mutterlauge schied nach weiterem Eindampfen beim Erkalten flache, spiessige, zu Sternen vereinigte Prismen eines leicht löslichen Baryumsalzes ab; es ist das der Aethylidenpropionsäure. Um jede Spur von methylcitraconsaurem Baryum daraus zu entfernen, wurde es noch drei mal aus kleinen Mengen heissen Wassers um-

krystallisiert; dann wurde es mit einer verdünnten Lösung von Natriumsulfat genau zersetzt und dadurch nach dem Filtrieren und Eindampfen das Natriumsalz der Aethylidenpropionsäure gewonnen, in welcher Form diese Säure später meist verwendet wurde.

200 gr Methylparaconsäure lieferten etwa 45 gr oder 22 1/2 % Aethylidenpropionsäure.

Kochen der Aethylidenpropionsäure mit Natronlauge.

Je 10 gr des Natriumsalzes wurden mit 33 gr. Natriumhydroxyd in 295 gr Wasser gelöst und 15 Stunden im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht.

Dann wurde die erkaltete alkalische Lösung in einem Schüttelcylinder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der Aetherextract wurde dann so lange mit Wasserdämpfen destilliert, bis die übergehenden Dämpfe absolut neutral reagierten; das milchig getrübte saure wässrige Destillat (Verarbeitung des Rückstands von der Wasserdampfdestillation siehe unten unter „β-Oxyvaleriansäure") wurde mit Baryumcarbonat in der Kälte neutralisiert, filtriert, zur Trockne verdampft, und das so gewonnene Baryumsalz bei 100 ° getrocknet.

Zur Trennung der Aethylidenpropionsäure von eventuell gebildeter (αβ) Propylidenessigsäure wurde nun das trockene Baryumsalz am Rückflusskühler mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht, und jeweilen heiss filtriert: das ungelöst gebliebene Baryumsalz war vollkommen weiss und erwies sich als unverändertes aethylidenpropionsaures Baryum; es wurde wieder wie oben durch Wechselzersetzung mit Natriumsulfat in aethylidenpropionsaures Natrium verwandelt, und das letztere von Neuem mit Natronlauge behandelt.

In dem Alkohol war aber ein anderes Baryumsalz gelöst, das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als leicht gelb gefärbte, amorphe, firnisartige Masse zurückblieb; dies war voraussichtlich das Baryumsalz der neugebildeten αβ-Säure.

Um daraus jede Spur von βγ-Säure zu entfernen, wurde es zunächst mit Natriumsulfat in das Natriumsalz verwandelt und dieses mit der fünffachen Menge der darin enthaltenen organischen Säure plus der zur Sättigung des Natriums erforderlichen Quantität von verdünnter Schwefelsäure (1 vol. conc. Schwefelsäure und 1 vol. Wasser) übergossen und während 15 Minuten unter beständigem Schütteln bis zum beginnenden Sieden erwärmt, dann mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und 30 Minuten am Rückflusskühler gekocht.

Hierauf wurde abgekühlt, die saure Lösung mit Aether ausgeschüttelt, und der aetherische Auszug nach dem Abdestilliren des Aethers noch rasch mit etwas Wasser und ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, um etwa gebildete Oxysäure wieder ins Lacton zu verwandeln; dann wurde nach schnellem Abkühlen mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und sofort mit Aether das Lacton ausgeschüttelt. Die vom Lacton befreite alkalische Lösung wurde dann wieder angesäuert, ausgeaethert und der Aetherrückstand mit Wasserdämpfen destilliert; das saure Destillat wurde von neuem mit Natriumcarbonat neutralisiert, und das erhaltene Natriumsalz einer zweiten ganz gleichen Behandlung mit Schwefelsäure unterzogen.

Die ganze Operation wurde so oft wiederholt, bis kein Lacton mehr gebildet wurde, was nach 2—3 maliger Ausführung erreicht war; alsdann war sicher jede Spur von βγ-Säure aus der Substanz entfernt.

Propylidenessigsäure. $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$. Nachdem beim Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit nach dem Kochen mit Schwefelsäure kein Lacton mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die Lösung angesäuert, mit Wasserdämpfen destilliert und aus dem sauren Destillat das Natrium- oder Calciumsalz der neuen αβ-Säure dargestellt.

Durch Zersetzen des Natriumsalzes mit Schwefelsäure, oder des Calciumsalzes mit Chlorwasserstoffsäure in einem engen Rohr wird die reine αβ-Säure als fast farblose Oelschicht erhalten. Sie wird abgehoben, die letzten Anteile durch Aetherausschütteln der Salzlösung entzogen und die vereinte Menge in aetherischer Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat oder mit Chlorcalcium getrocknet; hierauf wird die Lösung filtriert und der Aether verdunstet, und man erhält so ein farbloses Oel, das in einer Kältemischung sofort erstarrt und dann in Eiswasser beliebig lange in festem Zustand erhalten werden kann, denn es schmilzt erst bei $7^1/_4-8^1/_4{}^0$ C.

Bei kaltem Wetter, im Winter, ist es ausserordentlich leicht, die Säure absolut rein und richtig schmelzend zu erhalten.

Die aus dem Aetherauszug gewonnene Säure wird auf einem Uhrglas im Exsiccator in niedrige Temperatur gestellt: sie erstarrt dann in flachen rhomboedrischen Tafeln oder Blättern, die, mit Hilfe eines kalten Platindrahtes auf Filtrierpapier gebracht, dort ihre letzten flüssigen Anteile verlieren und in vollkommener Reinheit als flache glänzende Krystalle zurückblieben.

Diese Säure ist nun also die der Aethylidenpropionsäure entsprechende αβ-Säure, die Propylidenessigsäure.

Sie wurde mit einer Probe von Propylidenessigsäure, die Herr Mackenzie im hiesigen Institut nach

der Methode von Komnenos (Ann. 218, 166) dargestellt und in ganz gleicher Weise gereinigt und krystallisiert hatte, in Beziehung auf den Schmelzpunkt verglichen.

In einer Kältemischung erstarrten beide Proben.

Nun wurden sie am gleichen Thermometer in kaltes Wasser gebracht und sehr langsam erwärmt:

bei + $6^1/_2$ ° waren beide noch fest,
7 ° ebenso,
$7^1/_4$ ° beide Proben fingen an zu schmelzen,
$7^1/_2$ ° beide waren zur Hälfte geschmolzen,
8 ° von beiden war noch ein kleiner Teil fest,
$8^1/_4$ ° beide Proben waren vollständig flüssig.

Die Proben waren hiezu in dünnwandige Schmelzröhrchen von 2 mm. Durchmesser eingeschmolzen worden; dies gestattete beliebige Wiederholungen der Bestimmung, ohne das die Säure Wasser anziehen oder sich verflüchtigen konnte.

Viel schwieriger ist es im Sommer, die Säure fest und constant schmelzend zu erhalten; hiezu wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

Die von Wasser und Aether möglichst befreite Säure wurde in einem kleinen, horizontal gehaltenen Kölbchen in einem 65gradigen Wasserbad 15 Minuten lang hin und her bewegt, um die letzten Spuren von Aether auszutreiben.

Dann wurde das Kölbchen mit Stopfen und Chlorcalciumrohr verschlossen und in eine Kältemischung getaucht, derart, dass die Substanz sich auf der Seite des Kölbchens sammelte und dort fest wurde; stellte man hierauf das Gefäss aufrecht eine Stunde lang in Eiswasser, so sickerte alles flüssig gebliebene aus dem Krystallkuchen heraus und konnte leicht abgegossen werden; schliesslich wurde der Krystallkuchen selbst

noch schwach erwärmt, so dass die letzten niedriger schmelzenden Anteile herausflossen. Was dann zurückblieb, erstarrte in der Kältemischung vollständig und schmolz nicht mehr im Eiswasser.

Die reine Säure wird in Eiswasser nur beim Hineinwerfen eines Krystallpartickelchens fest; die geringsten Beimengungen von Wasser oder Aether beeinflussen den Schmelzpunkt sehr stark.

Bei gewöhnlicher Temperatur stellt die reine Propylidenessigsäure eine leicht bewegliche, farblose, angenehm und schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit dar. Ihre Flüchtigkeit ist so gross, dass sie schon bei 45° mit den Aetherdämpfen weggeht, und im Sommer sind ziemliche Verluste beim Arbeiten mit dieser Substanz unvermeidlich. Etwa 60 % der Aethylidenpropionsäure geht durch Kochen mit Natronlauge in Propylidenessigsäure über.

Zur Analyse wurde die von $7^1/_4$—$8^1/_4$° schmelzende Säure verwendet.

I. 0,2716 gr Säure gaben 0,1915 gr H_2O + 0,595 gr CO_2,
II. 0.2965 gr „ „ 0,2125gr H_2O + 0,6508 gr CO_2,

Berechnet für $C_5H_8O_2$		Gefunden	
C	60,00 %	I 59,75 %	II 59,86 %
H	8,00 %.	7,84 %.	7,96 %.

Salze der Propylidenessigsäure.

Baryumsalz: Das Baryumsalz ist sehr charakteristisch für die Propylidenessigsäure.

Es wurde dargestellt durch Neutralisation der Propylidenessigsäure mit in Wasser suspendiertem Baryumcarbonat in der Kälte; die neutrale Lösung wurde aufgekocht, filtriert und das Filtrat bis zur Haut eingedampft. Nun wurde abgekühlt, die Haut über der Lösung

entfernt, und die Lösung im Eisschrank (denn beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur wurde es stets nur als klebrige Masse erhalten) einer recht langsamen Krystallisation überlassen.

Nach einigen Wochen bildeten sich zu Rosetten gruppierte Nadeln aus, welche abfiltriert, ausgewaschen und mit Papier abgepresst zur Analyse verwendet wurden.

Das Salz enthält viel Krystallwasser, verwittert aber sehr leicht, und wird schon beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig wasserfrei.

I. Das abgepresste Salz, über Nacht auf Filtrierpapier in den Eisschrank gelegt, wurde am anderen Morgen in einem offenen Platintiegel abgewogen und im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz gelassen.

0,2102 gr verloren 0,0170 gr H_2O = 8,10 %.

II. Das abgepresste Salz wurde nach viertelstündigem Liegen auf Filtrierpapier im Eisschrank und dann im offenen Tiegel im gewöhnlichen Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,6470 gr verloren 0,1028 gr H_2O = 15,88 %.

III. Das abgepresste Salz wurde 25 Min. bei 14° an der Luft stehen lassen und dann wie oben behandelt.

0,2493 gr verloren 0,0203 gr H_2O = 8,14 %.

Berechnet für $(C_5H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
9,70 % H_2O.	I. 8,10 %
	III. 8,14 %

Berechnet für $(C_5H_7O_2)_2Ba + 4H_2O$

17,69 % H_2O. II. 15,88 %.

IV. 0,1932 gr im Exsiccator getrocknetes Salz gab 0,1335 gr $BaSO_4$ = 0,0785 gr Ba

Berechnet für $(C_5H_7O_2)_2Ba$	Gefunden
40,89 % Ba.	40,63 %.

Es folgt aus diesen Bestimmungen, dass bei der grossen Neigung zur Verwitterung, welche dieses Salz auszeichnet, eine genaue Wasserbestimmung unmöglich ist; der verschiedene Krystallwassergehalt scheint von der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, abzuhängen.

Die Krystalle selbst lassen sich optisch nicht untersuchen: man sieht nur, dass sie Tafeln mit Endflächen bilden, aber welchem System sie angehören, kann man nicht entscheiden.

Um zu untersuchen, wie sich das krystallisierte Salz bei höherer Temperatur verhält, wurde eine Portion, die im Eisschrank auskrystallisiert war, im zugestopften Gefäss in ihrer Mutterlauge einige Tage bei Zimmertemperatur (20 °) gehalten; dabei löste sich ein Teil der Krystalle wieder auf, ein anderer Teil aber blieb krystallinisch und wurde nicht klebrig.

Calciumsalz: Das Calciumsalz wurde durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit Calciumcarbonat in der Kälte dargestellt, die Lösung aufgekocht, filtriert und bis zur Haut eingedampft. Beim Abkühlen schoss das Salz in mässig langen, flachen, perlmutterglänzenden Prismen an; die Krystalle wurden auf einem Platinconus abgesaugt, ausgewaschen und 12 Stunden bei 60 ° auf Filtrierpapier gelegt. Das Salz giebt alles Krystallwasser im Exsiccator ab.

0,4155 gr Salz gaben 0.0985 gr H_2O.

Berechnet für $(C_5H_7O_2)_2Ca + 4H_2O$	Gefunden
23,22 % H_2O.	23,71 %.

0,2263 gr bei 100 ° getrockneten Salzes gaben 0,1298 gr $CaSO_4$

berechnet für $(C_5H_7O_2)_2Ca$	Gefunden
16,81 % Ca.	16,87 % Ca.

Das Calciumsalz krystalliziert viel leichter als das

Baryumsalz, denn man kann es selbst bei einer Temperatur von +16 ° in schönen Prismen erhalten, während das Baryumsalz bei dieser Temperatur stets klebrig wird.

Das propylidenessigsaure Calcium ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, wie das Baryumsalz.

Propylidenessigsäuredibromid.

αβ-Dibromvaleriansäure.

$CH_3 — CH_2 — CHBr — CHBr — COOH.$

Zur weiteren Characterisierung der Säure wurden die Brom- und Bromwasserstoffadditionsproducte dargestellt.

Zur Bereitung des Dibromids wurden Gefässe und Reagentien sorgfältigst getrocknet.

Die Säure wurde in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, und dann unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit mit der berechneten Menge Brom in einer 10 %igen Schwefelkohlenstofflösung tropfenweise versetzt.

Eine lebhafte Reaction war selbst anfangs nicht zu beobachten; die Entfärbung war langsam und unvollständig; der Versuch wurde im zerstreuten Tageslicht ausgeführt.

Nachdem ein kleiner Ueberschuss von Brom zugesetzt war, wurde das Ganze 24 Stunden unter Abkühlung der Ruhe überlassen; dann wurde mit Hülfe eines trockenen Luftstromes der grösste Teil des Schwefelkohlenstoffs verdunstet, und aus der zurückbleibenden Lösung auf einem grossen Uhrglase im Vacuumexsiccator unter häufigem Umrühren der Rest des Lösungsmittels vertrieben. Nun wurde der Exsiccator in den Eisschrank gestellt und hier krystallisierte das Dibromid allmählig in grösseren Blättern aus. Nachdem durch abwech-

selndes Umrühren und Evacuieren der Schwefelkohlenstoff vollständig entfernt war, wurde das feste Dibromid in möglichst wenig Ligroin gelöst und die Lösung in einem verkorkten Probierröhrchen einige Stunden in Eiswasser gestellt; hier schied sich dann das Dibromid in zu Rosetten vereinigten Prismen an den Wandungen des Röhrchens aus. Die Mutterlauge wurde rasch abgegossen, die Krystalle 2—3 mal mit kaltem (0°) Ligroin nachgewaschen und noch ein zweites Mal aus Ligroin umkrystallisiert, worauf das Propylidenessigsäuredibromid als rein betrachtet wurde.

Es wurde mit dem Dibromid, das Herr Mackenzie aus der nach dem Komnenos'schen Verfahren gewonnenen Propylidenessigsäure dargestellt hatte, in Beziehung auf den Schmelzpunkt verglichen; beide Präparate erwiesen sich als vollständig identisch und schmolzen nebeneinander glatt bei 56° ohne sich zu färben.

Das Propylidenessigsäuredibromid ist in Schwefelkohlenstoff und Benzol äusserst leicht löslich; es ist auch in Ligroin leicht löslich.

0,2040 gr des im Vacuum getrockneten Dibromids gaben 0,2957 gr AgBr oder 0,1258 gr Br.

berechnet für $C_5 H_8 B_2 O_2$	gefunden
61,54 % Br.	61,68 % Br.

β-Bromvaleriansäure.

$$CH_3 — CH_2 — CHBr — CH_2 — COOH.$$

Das Bromwasserstoffadditionsproduct der Propylidenessigsäure wurde folgendermassen dargestellt.

Zu der in einem kleinen, mit gut eingeriebenem Stöpsel versehenem Cylinder befindlichen reinen flüssigen Säure wurden anderthalb Raumteile bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zugesetzt.

Beim Umschütteln entstand eine klare Lösung, welche 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen gelassen wurde; alsdann hatte sich das Monobromid als hellbraun gefärbte Flüssigkeit über der Bromwasserstofflösung abgeschieden. Nun wurde der Cylinder von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt, um die noch unveränderte Propylidenessigsäure, die in dem Monobromid gelöst war, mit der Bromwasserstoffsäure in innige Berührung zu bringen. Nachdem dieses zeitweilige Schütteln 4 oder 5 Tage fortgesetzt worden war, schied sich der Cylinderinhalt sofort nach dem Schütteln glatt in zwei scharf getrennte Schichten; die Reaction war beendet und alle Propylidenessigsäure quantitativ in β-Bromvaleriansäure verwandelt.

Der noch immer verschlossene Cylinder wurde nun in Eiswasser gesetzt, um womöglich das Bromwasserstoffadditionsproduct zum Erstarren zu bringen, was indessen nicht gelang. Hierauf wurde das Gefäss in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gestellt, und bei leichterem Schütteln erstarrte das Monobromid beinahe augenblicklich zu einer festen Masse feiner Krystallnadeln, die auf der klaren Bromwasserstoffsäure lag. Der Cylinder stand 15 Stunden bei einer Temperatur von 15 °; dann wurde der Krystallkuchen mit einem Glasstab durchgestossen, in der Lösung verteilt, durch einen Platinconus filtriert und wiederholt mit kleinen Mengen Eiswasser ausgewaschen, um den grössten Teil der anhaftenden Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Hierauf wurde der Inhalt des Trichters auf einem Uhrglass im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd gestellt; so resultierte eine trockene, harte, weisse, körnige Masse, die gepulvert und dann aus heissem Petrolæther umkrystallisiert wurde.

Die so gewonnene β-Bromvaleriansäure ist nach

dem Trocknen vollkommen rein, wie die Analyse beweist: 0,233 gr. in Vacuum getrockneter Substanz gaben 0,2410 AgBr:

berechnet für $C_5 H_9 BrO_2$	gefunden
44,20 % Br.	44,20 % Br.

Die β-Bromvaleriansäure schmilzt bei 59—60°; der Schmelzpunkt ändert sich auch bei wiederholtem Umschmelzen nicht im geringsten.

Sie löst sich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol und Petroleumæther: fast unlöslich ist sie in Wasser von 0°.

Wenn man die kaltgesättigte Lösung der β-Bromvaleriansäure in Petroleumæther freiwillig verdunsten lässt, so krystallisiert die Säure in prachtvollen, farblosen achtseitigen monoklinen Prismen.

Die krystallographische Untersuchung dieser Substanz, sowohl als das Studium der optischen Eigenschaften der Salze der Propylidenessigsäure und der β-Oxyvaleriansäure wurden im hiesigen mineralogischen Institut ausgeführt, und der Verfasser ist dem Director dieses Instituts, Herrn Prof. Dr. Bücking, für seine gütige und bereitwillige Unterstützung zu grösstem Danke verpflichtet.

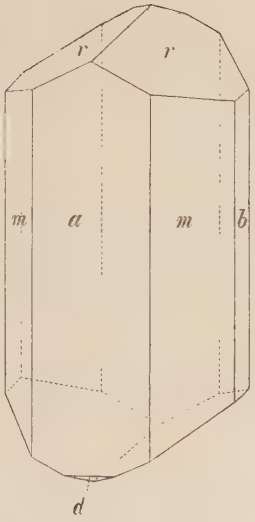
β-Bromvaleriansäure

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1{,}4688 : 1 : 0{,}4900$$

$$\beta = 79^\circ\ 58'\ 45''$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \dot{P} \infty$, $r = \{011\} \bar{P} \infty$, $d = \{\bar{1}01\} + \bar{P} \infty$, $e = \{101\} - \bar{P} \infty$.



Die Krystalle sind meistens 2 bis 5 mm lang, 1 bis 2 mm breit, wasserhell und riechen nach Valeriansäure.

Manchen Krystallen fehlt $\{\bar{1}01\} + \bar{P}\infty$, wie auch $\{100\}\infty\bar{P}\infty$, $\{101\} - \bar{P}\infty$ ist nur einmal beobachtet worden.

Die Flächen waren fast immer glatt und glänzend und lieferten vorzügliche Reflexe.

Folgende Winkel wurden gemessen und berechnet.

	Gemessen:	Berechnet:
(011) : (01$\bar{1}$) =	* 51° 31′	—
(100) : (110) =	* 55° 20′ 30″	—
(011) : ($\bar{1}$00) =	* 99° 1′	—
(110) : (1$\bar{1}$0) =	110° 43′	110° 41′
(110) : (010) =	34° 47′	34° 39′ 30″
(011) : (010) =	64° 6′	64° 14′ 30″
(100) : (010) =	89° 58′	90°
(100) : ($\bar{1}$01) =	99° 2′	99° 12′
(011) : (1$\bar{1}$0) =	74° 2′	74° 26′

(100) : (101) =	61° 59′	62° 44′
(101) : ($\bar{1}$01) =	36° 33′	36° 29′
(011) : (110) =	63° 33′	63° 28′
(011) : ($\bar{1}$01) =	31° 8′	31° 45′
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) =	80° 11′	80° 48′

Spaltbarkeit scheint nicht vorhanden zu sein.

Die optische Axenebene steht senkrecht zum Klinopinakoid und ist nur wenig geneigt gegen das Orthopinakoid.

Stumpfe Bisectrix = $\bar{b}$ Axe.

β-Oxyvaleriansäure.

$CH_3 — CH_2 — CH(OH) — CH_2 — COOH.$

Das aus der Aethylidenpropionsäure beim Kochen mit Natronlauge erhaltene Säuregemenge war nicht mehr vollständig mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation, bei welchen Aethylidenpropionsäure und Propylidenessigsäure übergetrieben worden waren, reagierte stark sauer und gab beim Aetherausschütteln ein gelbes Oel, das nach dem Verdunsten des Aethers im Exsiccator als gelbe syrupdicke Flüssigkeit zurückblieb. Es wurde durch Auflösen in Aether und Wiederausfällen mit Ligroin gereinigt und dadurch als farbloser dicker Syrup erhalten; dieser war aber weder beim Stehen im Exsiccator noch bei mehrstündigem Verweilen bei —18° unter häufigem Rühren mit einem Platindraht zum Festwerden zu bringen.

Eine Probe der Säure, die aus dem ganz reinen Baryumsalz dargestellt war, wurde im Exsiccator im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet; sie stellte alsdann eine absolut farb-

lose Flüssigkeit dar. Diese wurde in einem engen zugestopften Probierröhrchen unter häufigem Kratzen mit einem Platindraht in eine Kältemischung gebracht; aber ein Festwerden trat nicht ein, die Substanz wurde nur sehr dickflüssig, ein kaum bewegliches Melasse-ähnliches Liquidum, obschon das Baryumsalz gemäss seiner Analyse vollkommen rein war, und auch diese daraus dargestellte Säure, wie ihre Verbrennung beweist, an Reinheit nichts zu wünschen liess:

0,2745 gr aus dem reinen Baryumsalz dargestellter und im Platinschiffchen im Exsiccator getrockneter Substanz gaben 0,2073 gr H_2O und 0,5105 gr CO_2:

berechnet für $C_5H_{10}O_3$		gefunden
C	50,85 %	50,72 %
H	8,47 %	8,39 %.

Die β-Oxyvaleriansäure ist leicht löslich in kaltem Wasser, in Aether, Benzol und in Chloroform; in Schwefelkohlenstoff und Petroleumæther dagegen ist sie unlöslich.

Von den 45 gr Aethylidenpropionsäure, die successiv mit Natronlauge gekocht waren, wurden 16,5 gr also etwa 36 % β-Oxyvaleriansäure erhalten.

β-Oxyvaleriansäure-Salze.

Calciumsalz: die noch gelbgefärbte Säure wurde mit Wasser verdünnt, und mit Calciumcarbonat auf dem Wasserbad solange erwärmt, bis neutrale Reaction eintrat; dann wurde abfiltriert, und das gelbe Filtrat durch mehrstündiges Kochen mit Tierkohle entfärbt. Nun wurde die Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft und dann abgekühlt; zunächst löste sich die Haut wieder auf, dann aber schieden sich nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur am Boden des Gefässes

weisse undurchsichtige Warzen von porzellanartigem Aussehen ab, die gepulvert und an der Luft getrocknet zur Analyse verwendet wurden.

I. 0,430 gr lufttrockenes Salz verloren bei 175° 0,0263 gr H_2O;

berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ca + H_2O$	gefunden
6,16 % H^2O	6,12 %.

II. 0,1889 wasserfreies Salz gaben 0,0915 gr $CaSO_4$;

berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ca$	gefunden
14,59 % Ca	14,30 %.

Das Salz hält sein Krystallwasser sehr hartnäckig zurück und giebt es erst bei längerem Erhitzen auf 175° ab.

Bei 180° fängt es schon an zu schmelzen und sich gelb zu färben, wobei es bedeutend an Gewicht verliert und bei 200° giebt es eine gelbe durchsichtige mit Bläschen durchsetzte Schmelze unter Steigerung der Zersetzung, die bei 180° ihren Anfang nahm.

Das Salz ist in Wasser ziemlich löslich; in Alkohol ist es unlöslich. Dennoch zeigt die wässrige Lösung, mit dem dreifachen Volum absoluten Alkohols versetzt, zuerst noch keine Spur von Abscheidung; erst nach einigen Stunden wird die Lösung trüb, und bei längerem Stehen fällt das Salz allmählig als weisse sandige, nur undeutlich krystallinische Masse aus.

Mit Alkohol auf dem Objectträger behandelt und mit dem Mikroskop untersucht, zeigte es folgendes Bild: die Ausscheidung besteht aus mikroscopisch kleinen, meist unregelmässig begrenzten, zuweilen nach einer Richtung gestreckten, doppelbrechenden Blättchen, die eine Auslöschung parallel dieser Hauptausbildungsrichtung erkennen lassen. Da die Auslöschung schief ist, so gehören die Blättchen wahrscheinlich dem monosymmetrischen System an.

Baryumsalz: Das Baryumsalz wurde in ganz gleicher Weise wie das Calciumsalz durch Neutralisieren mit Baryumcarbonat in der Hitze dargestellt. Die bis zur Bildung der Krystallhaut eingedampfte Lösung wurde beim Abkühlen, ohne dass die Haut sich wieder auflöste, nach etwa einer Stunde trüb, und schied dabei kleine feine Nädelchen ab, die sich allmählig am Boden als sandiger krystallinischer Niederschlag sammelten; durch mehrtägiges Stehen im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur nahm die Abscheidung sowohl an Menge als an Grösse der einzelnen Körner zu. Nun wurde die Masse mit Alkohol behandelt und ausgewaschen; so resultierten harte weisse Körner, die zerdrückt und unter dem Mikroskop betrachtet wurden.

Dort erschienen sie als farblose, sehr stark doppelbrechende homogene Masse von halbkugligen Krystallaggregaten, die aus Tafeln von rhombischem oder rechtwinkligem Umriss aufgebaut waren; die Täfelchen zeigen schiefe Auslöschung und scheinen demnach monosymmetrisch zu sein.

Dieses Salz wurde analysiert:

0,1983 gr lufttrockenen Salzes verloren bei 105° 0,0093 Wasser und gaben 0,1193 $BaSO_4$;

berechnet für $(C_5 H_9 O_3)_2 Ba + H_2 O$		gefunden
Ba	35,22 %	35,36 %
$H_2 O$	4,63 %	4,67 %.

Bei 105° schmilzt das Salz ohne Zersetzung zu einer farblosen durchsichtigen Masse; schon auf dem Wasserbad übrigens giebt es mit wenig Wasser übergossen einen dicken farblosen Syrup.

Das Salz ist in Alkohol unlöslich.

Silbersalz: Das Silbersalz wurde durch Wechselzersetzung einer warmen concentrierten Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat als schwach violett gefärbter

Krystallbrei erhalten. Der aus kleinen Blättchen bestehende Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, abgepresst, und aus heissem Wasser umkrystallisiert, wobei sich das Salz als weisse, flockige, krystallinische Masse abschied. Es bildet kleine Schüppchen oder ein krystallinisches Pulver je nachdem es langsam oder rasch ausfällt. Das Salz ist ziemlich lichtbeständig; es wurde direct analysiert:

0,1037 gr des bei 50 — 55° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung 0,0497 gr Ag; 0,1018 gr CO_2 und 0,0390 gr H_2O;

berechnet für ($C_5H_9O_3$) Ag:		gefunden:
Ag	48,00 %	47,93 %
C	26,67 %	26,86 %
H	4,00 %	4,27 %.

Das als krystallinisches Pulver ausgeschiedene Salz liess unter dem Mikroskop feine, flache, zuweilen angefressene Nadeln erkennen, die eine Auslöschung nach der Längsrichtung zeigten.

Das Salz ist in heissem Wasser sehr, in kaltem ziemlich leicht löslich; in Alkohol ist es unlöslich.

Kochen der β-Oxyvaleriansäure mit Natronlauge.

Dieser sehr interessante Versuch wurde ausgeführt, indem 6,240 gr β-oxyvaleriansaures Calcium, die 5 gr Säure entsprachen, durch Wechselzersetzung mit Natriumcarbonat in β-oxyvaleriansaures Natrium umgewandelt, und das letztere mit 17,1 gr Natriumhydroxyd in 154,0 gr Wasser gelöst, 30 Stunden im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht wurde.

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass sie eben noch alkalisch reagierte, vom ausgeschiedenen Kupfercarbonat abfiltriert,

das klare Filtrat nun angesäuert und mit Aether ausgezogen.

Der Aetherrückstand wurde rasch mit wenig Wasser und ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, um allenfalls vorhandene γ-Oxysäure (die aus der β-Oxysäure mit Aethylidenpropionsäure und Valerolacton als Zwischengliedern entstanden sein konnte) in das Lacton zu verwandeln, dann die Lösung mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt; es ging nichts in den Aether, so dass also das Vorhandensein von γ-Oxysäure im Reactionsproduct als ausgeschlossen betrachtet werden muss.

Nun wurde die alkalische Lösung nach dem Vertreiben des Aethers stark angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterzogen bis die übergehenden Dämpfe neutral reagierten; im Kolben blieb die unveränderte β-Oxyvaleriansäure zurück, die mit Aether ausgeschüttelt und in das Calciumsalz verwandelt, 3,4 gr oder etwas mehr als die Hälfte der angewandten Menge ergab.

Die sauren wässrigen Destillate wurden mit Baryumcarbonat neutralisiert, da sich aber die so gewonnene Baryumsalze auch mit Alkohol nicht gut trennen liessen, so wurden sie mit Hilfe von Natriumsulfat in die Natriumsalze übergeführt und nun durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Verwandlung der βγ-Säure in Lacton bewirkt; das Lacton wurde aus der alkalischen Lösung ausgeschüttelt und dadurch charakterisiert, dass es durch halbstündiges Kochen mit Barytwasser in das Baryumsalz der γ-Oxyvaleriansäure verwandelt wurde. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryumhydroxyds mit Kohlensäure in der Wärme gab das eingedampfte Filtrat 1,973 gr eines amorphen, in Alkohol und in Wasser leicht löslichen und daraus als gummiartige

Masse zu erhaltenden Baryumsalzes, das sich durch sein ganzes Verhalten als das der γ-Oxyvaleriansäure auswies.

Schliesslich wurde noch aus dem γ-oxyvaleriansauren Baryum durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure in der Wärme und Versetzen des abgekühlten, in einem engen Röhrchen befindlichen Filtrates mit Kaliumcarbonat das Valerolacton als ein auf der Lösung schwimmendes Oel gewonnen.

Die vom Lacton befreite alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; aus dem sauren Destillat wurde durch Neutralisation mit Calciumcarbonat 0,94 gr propylidensaures Calcium erhalten, aus welchem die Säure freigemacht werden konnte. Die so gewonnene Propylidenessigsäure war ganz rein; sie zeigte nach der vollständigen Entfernung von Wasser und Aether, und nachdem sie in der früher angegebenen Weise krystallisiert war, den richtigen Schmelzpunkt von $7^1/_4$—$8^1/_4{}^0$.

Durch das Kochen mit Natronlauge wurde aus der β-Oxyvaleriansäure, 56,6 % unveränderte Oxysäure,
21,26 % Aethylidenpropionsäure
und 14,64 % Propylidenessigsäure
erhalten, Verlust 6,5 %.

Destillation der β-Oxyvaleriansäure.

Eine Portion der dicken, fast farblosen Säure wurde in einem kleinen Kölbchen in der Weise destilliert, dass die Substanz langsam tropfenweise überging. Als das Sieden begann, zeigte das in die Säure eintauchende Thermometer 190 °, dann wurde das Thermometer so weit hochgezogen, dass seine Kugel gerade unter dem Ansatzrohre stand; es sank zunächst auf 180 °, um rasch

wieder auf 190° zu steigen, wo die Temperatur kurze Zeit constant blieb, allmählig aber steigerte sie sich auf 195°, auf 200°, wo die Hauptmenge überging, und schliesslich auf 203°; die letzten Tropfen des Destillats waren gelb gefärbt, und im Kölbchen blieb ein geringer theeriger Rückstand zurück. Das Destillat, das denselben brenzlichen Geruch besass wie dasjenige aus Methylparaconsäure, wurde mit dem fünffachen Volum Wasser und mit so viel Natriumcarbonat versetzt, dass es nach kräftigem Schütteln noch deutlich alkalisch reagierte, und mit Aether ausgezogen; es ging aber nichts in den Aether. Demnach enthielt das Destillat kein Lacton und eine Umlagerung der β-Oxyvaleriansäure in γ-Oxysäure beziehungsweise γ-Lacton hatte also nicht stattgefunden.

Die vom Aether befreite Salzlösung wurde nun angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert, um die ungesättigte Säure von der Oxysäure zu trennen. Das milchige Destillat wurde mit Baryumcarbonat neutralisiert und dadurch in die gemischten Baryumsalze der ungesättigten Säuren verwandelt; da aber diese mit Alkohol nicht glatt getrennt werden konnten, wurde wieder der oben beim Kochen der Oxysäure mit Natronlauge beschriebene Weg eingeschlagen und die βγ-Säure als Lacton von der αβ-Säure getrennt; die letztere wurde durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert. Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation konnte noch eine kleine Menge unveränderter β-Oxysäure ausgezogen werden.

Das Hauptproduct der Destillation der β-Oxyvaleriansäure war Propylidenessigsäure; daneben trat nur wenig Aethylidenpropionsäure auf, und ein ebenso geringer Anteil der β-Oxysäure war unverändert übergegangen.

Vergleichung der 3 isomeren Säuren.

Die drei Isomeren, Allylessigsäure, Aethylidenpropionsäure und Propylidenessigsäure, sind durch die in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellten Eigenschaften wohl characterisiert und leicht unterscheidbar.

	Allylessigsäure	Aethylidenpropionsäure	Propylidenessigsäure
Freie Säure	Flüssig, Siedep. 186—187°, charakteristischer Geruch, an Valeriansäure erinnernd.	Flüssig, Siedepunkt 193—194°	Fest, Schmelzpunkt $7^1/_4$—$8^1/_4$°
Calciumsalze	Krystallisieren aus heissgesättigter, wässriger Lösung mit 1 Molekül Krystallwasser in flachen spiessigen Prismen. In Alkohol unlöslich.		Krystallisiert in der Kälte aus wässriger Lösung mit 4 Molekülen Krystallwasser. In warmem absolutem Alkohol löslich.
Baryumsalze	Krystallisieren aus heissgesättigter wässriger Lösung wasserfrei in flachen, spiessigen Prismen. In Alkohol unlöslich.		Krystallisiert in der Kälte aus wässriger Lösung mit 2 und mit 4 Molekülen Krystallwasser. In warmem absolutem Alkohol löslich.
Monobromid	Beide Säuren geben mit Bromwasserstoff dieselbe γ Bromvaleriansäure. Flüssig, erstarrt nicht bei —16°		Giebt mit Bromwasserstoff die β-Bromvaleriansäure. Diese krystallisiert aus Petrolæther in monoklinen Prismen mit den Formen: $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $\infty\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, $+\bar{P}\infty$. $-\bar{P}\infty$. Schmelzpunkt = 59 — 60°. Im Wasser unlöslich. In Wasser von 45—50° wird es flüssig.
Dibromide	Dünne vierseitige monokline Tafeln vom Schmelzp. 58°. In Ligroin sehr schwer löslich.	Monokline Prismen nach I der c Axe ausgebildet. In warmem Ligroin sehr leicht, in kaltem weniger löslich. Schmelzp. = 65°; löst sich im Wasser unter kreisförmiger Bewegung auf, wird unter Wasser von 50 bis 55° flüssig.	Monokline Prismen vom Schmelzpunkt 56° wird unter Wasser von 15° flüssig. In Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich.

Lebenslauf.

Der Verfasser, John George Spenzer, wurde als Sohn des praktischen Arztes Peter I. Spenzer und dessen Ehefrau Mary Theresa am 6. September 1864 in Cleveland, im Staate Ohio der vereinigten Staaten von Nordamerika geboren.

Er besuchte vom September 1870 an die „Brownell Street Grammar School“ und die „Central High School“ und auch Privatschulen in Cleveland.

Am 15. September 1880 wurde er als Student der Medicin an der „Western Reserve University“ zu Cleveland immatriculiert und promovierte dasselbst im März 1884.

Vom April 1884 bis zum Juni 1887 machte er einen „Postgraduate Course“ in Chemie am „Adelbert College“ derselben Universität durch.

Während dieser Zeit bekleidete er mehrere Assistenten-Stellen, so vom Herbst 1880 bis zum Frühling 1884 die eines Vorlesungsassistenten und von 1886 bis 1887 die eines Hülfsassistenten für Chemie an der medicinischen Abteilung der Universität; 1884—1887 war er Hülfsassistent in Chemie am Adelbert College.

Dann war er als practischer Arzt thätig und zwar vom Juni 1887 bis Februar 1888 in Cleveland, und von da an bis zum September 1891 in Columbus im Staate Ohio.

Hierauf siedelte er nach Strassburg über, wo er im November 1891 an der Kaiser-Wilhelms-Universität immatriculiert wurde, der er bis jetzt als Student angehörte.

Unter seinen amerikanischen Lehrern ist er besonders

dem Herrn Prof. Edw. W. Morley für seine vielfache freundliche Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet.

An der hiesigen Universität nahm er Teil an den Vorlesungen beziehungsweise Practicis der Herren Professoren Bücking, Fittig, Goltz, Hoppe-Seyler, Kohlrausch, Rose, Graf zu Solms-Laubach und Zacharias; sowie der Herren Privatdocenten Jost, Linck und Marburg.

Allen diesen seinen hochverehrten Lehrern spricht er hiermit seinen bleibenden Dank aus.